

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИКО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА (GD-OES) И НОВЫЕ КОНЦЕПЦИИ ПРИБОРА: LECO GDS500A

Zdeněk Weiss

LECO Istrumente Plzeň, spol. s r.o.
Plaská 66,323 25 Plzeň, Czech Republic
weissz@leco.cz

Поступила в редакцию 18 февраля 2002 г.

В работе подробно рассмотрены важнейшие аналитические параметры - воспроизводимость и правильность, достигаемые в методе спектрометрии тлеющего разряда, а также некоторые новые концепции, реализованные в спектрометре LECO GDS500A.

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптико-эмиссионная спектрометрия тлеющего разряда (GD-OES) – это важный метод спектрохимического анализа, широко используемый в промышленности и науке. Наиболее важные области применения включают в себя: 1 - определение химического состава одно-

родных материалов, главным образом металлов и сплавов, иногда называемый как "bulk" анализ (количественный анализ всего объема пробы), и 2 - послойный химический анализ различных покрытий и поверхностно-обработанных материалов, который в своей количественной форме общеизвестен под акронимом "QDP" (Quantitative Depth Profile Analysis - количественный послойный анализ). Обзорная статья по GD-OES методу появилась в этом журнале два года назад [1] и описывала теоретические основы этого метода, а также избранные приложения, главным образом из области послойного анализа. В этой статье я бы хотел сконцентрировать внимание в большей степени на количественном анализе ("bulk"), суммировать основные требования по количественному анализу металлов, показать типичные характеристики GD-OES в "bulk" анализе, обсудить

Вейс Зденек – руководитель методического центра приборов спектрального анализа LECO, Пльзень, Чехия, доктор химических наук.

Область научных интересов: спектрометрия тлеющего разряда, ее аналитическое применение в спектральном послойном анализе, элементный анализ тонких пленок, матричные эффекты, модели калибровки, статистическая обработка экспериментальных данных, стандартные образцы, межлабораторное сравнение аналитических методов.

различия между тлеющим разрядом и другими источниками возбуждения, описать некоторые недавно разработанные концепции в аппаратном оформлении GD-OES, которые представлены спектрометром GDS500A.

2. «BULK» АНАЛИЗ:

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Цель "bulk" анализа – это определение химического состава материалов. В идеале анализ должен быть точным, быстрым, не чересчур дорогим и легко выполнимым. Существует много факторов, воздействие которых меняет рамки перечисленных выше требований. Некоторые из этих факторов связаны с самим методом (например, тип возбуждения), некоторые связаны с качеством используемого прибора и огромное количество зависит от того, как метод выполняется. Основные параметры, которыми описывается любой "bulk" анализ – это воспроизводимость и правильность.

2.1. Воспроизводимость

Воспроизводимость – это характеристика, которая описывает отклик аналитической системы при повторяющихся анализах одной и той же

пробы. Любой процесс анализа сопровождаются мешающее воздействия (эффекты), которые влияют на результирующие значения. Поэтому эти значения неодинаковы, и ведут себя как случайные величины с определенным статистическим распределением. Очевидно, чем уже распределение, тем лучше анализ. Есть две ситуации, в которых воспроизводимость – главная цель: определение малых концентраций и анализ структурно неоднородных материалов. На рис. 1 показаны относительные стандартные отклонения (RSD) 5 измерений однородных сплавов в зависимости от концентрации (произведение $c \cdot q$ – это концентрация, умноженная на коэффициент распыления, который в этом случае близок к 1). Способность к определению низких концентраций обычно выражается *пределом обнаружения* (LOD - limit of detection). Наиболее часто используется оценка LOD на основе трехкратного стандартного отклонения "холостой пробы", в которой определяемый элемент фактически отсутствует ("blank"). Это простейшая версия того, что первоначально было предложено в стандарте ASTM [2]. Согласно этому определению, значения LOD могут быть найдены, как пересечения кривых RSD ($c \cdot q$) – $-(c \cdot q)$ с линией RSD = 33 % (см. рис. 1). Очевидно, что различные аналитические линии могут давать на одном и том же приборе различные пределы обнаружения (например, см. две линии хрома, показанные на рис. 1).

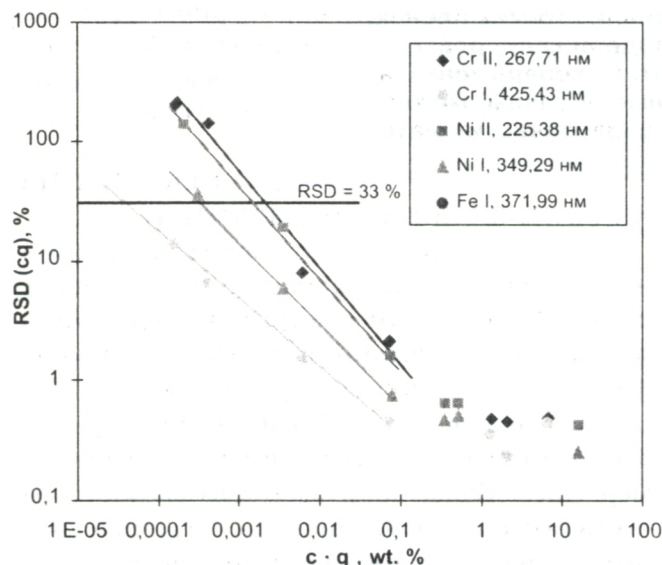


Рис.1. Точность в анализе однородных сплавов (нержавеющие стали и специальные Ni- и Cr-сплавы): LECO SA-2000, 5 параллельных измерений

Пределы обнаружения в GD-OES на современных приборах имеют диапазоны значений от долей ppm для наиболее чувствительных линий (например, Cr I - 425.433 nm или V I - 208.959 nm)

до десятков ppm. Наиболее типичные значения – это несколько ppm.

Есть также другие определения LOD, а именно, как часть (1/20 или 1/30) фоновой эквивалентной концентрации [3]. Такая оценка согласно нашему опыту дает для GD-OES значения, которые обычно отличаются от вышеописанных не более, чем в два раза. Этот подход хорошо раскрывает роль фона: если спектральный фон увеличен, соответствующий предел обнаружения получается хуже (выше) из-за флуктуаций интенсивности фона. Наиболее значимая причина высоких значений спектрального фона – это спектральные интерференции (наложения). Поэтому сильная интерференция ухудшает воспроизводимость анализа. Чтобы добиться хорошей чувствительности, важен соответствующий выбор аналитических линий для каждой матрицы.

Другой случай, при котором за воспроизводимостью необходимо следить внимательно, это анализ структурно неоднородных материалов. Хорошо известный пример – это чугун с углеродом в форме графита ("серый" чугун). Воспроизводимость определения, например, серы или фосфора в таких материалах методом GD-OES хорошая, в то время, как при возбуждении искрой серые чугуны не могут быть проанализированы совсем из-за большого разброса результатов измерений.

2.2. Правильность

Правильность – это способность системы прогнозировать точное значение определяемой концентрации. Анализ, даже воспроизводимый, может давать результаты, значительно отличающиеся от истинной концентрации. Цель в исполнении любого метода – минимизировать погрешность. GD-OES, подобно другим спектральным методам, является относительным, требующим градуировки приборов. Поэтому, правильность определения всегда связана с качеством градуировочного гарфика. Градуировка описывает выходной сигнал спектрометра в зависимости от состава анализируемых материалов. Подразумевается, что если градуировка консистентная и точная в определенном диапазоне, то будет отображаться универсальная зависимость между интенсивностью линии и составом в этом диапазоне. Диапазон градуировки определяется или диапазонами концентраций определяемых элементов, или перечнем типов (классов) анализируемых материалов. Очень важное преимущество GD-OES над другими методами возбуждения, связанное по сути с процессом атомизации и возбуждения, это возможность правильно отградуировать прибор в широ-

ком диапазоне материалов, используя относительно простую формулу, которая иногда называется *стандартная градуировочная модель GD-OES*. Стандартная модель, разработанная первоначально для многоматричных градуировок, была подробно описана в нашей предыдущей статье [1].

Подходящий метод отражения правильности любой градуировки состоит в следующем [4]: Предположим, имеется представительный комплект стандартных образцов (RM), перекрывающих требуемый диапазон градуировки, некоторые из которых могут быть сертифицированы (CRM). Материалы этого рода имеют не только известный (сертифицированный или аттестованный) состав. Обычно каждая сертифицированная концентрация сопровождается оценкой погрешности. Значения погрешностей ее установления отражают информацию, которую мы получаем о составе этих градуировочных образцов в ходе аттестационных анализов. Почему не взять это как основу для выражения систематических отклонений в градуировке? На рис. 2 показана связь погрешностей сертифицированных концентраций 17 элементов, взятых от 30 сертифицированных стандартных образцов (CRM) сталей, никелевых и кобальтовых сплавов, в зависимости от соответствующих сертифицированных концентраций [4].

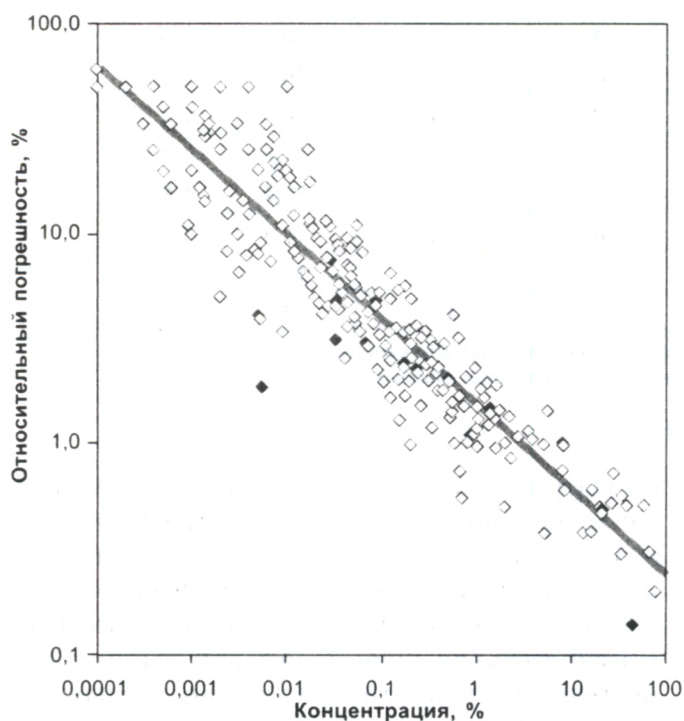


Рис.2. Относительная погрешность сертифицированных (аттестованных) концентраций как функция концентрации для 30 сертифицированных стандартных образцов (CRM) сталей, никеля и кобальта

Прямая линия в этом графике – это линейная аппроксимация рассчитанная в этом наборе то-

чек методом наименьших квадратов. Она может быть выражена следующим уравнением:

$$\text{Log } \varepsilon(c) = k_1 \log c + k_2 \quad (1)$$

где $k_1 = -0.401$, $k_2 = 0.191$. Величина $\varepsilon(c)$, определенная уравнением (1), описывает "типичную относительную погрешность", которая ожидается при определении концентрации применяемыми при аттестации методами. С помощью функции $\varepsilon(c)$ могут быть введены следующие величины, характеризующие смещения между расчетными и сертифицированными значениями, т.е. правильность градуировки, основанной на тех вышеупомянутых 30 CRM:

$$(ERR)_{EM} = \frac{c_{EM}(\text{certified}) - c_{EM}(\text{predicted})}{\varepsilon(c_{EM}(\text{certified}))} \quad (3)$$

Величина

$$(ERR)_E = \text{Median}_M \{ (ERR)_{EM} \} \quad (4)$$

характеризует как согласуется градуировочная кривая элемента E с градуировочной моделью моделью.

Есть еще одно преимущество в использовании функции $\varepsilon(c)$: как показано на рис. 1, GD-OES измерения имеют тенденцию быть гетероскедастическими, т.е. случайная погрешность измерений зависит от определяемой концентрации и увеличивается с уменьшением концентрации. Аналогично ведет себя $\varepsilon(c)$, поэтому увеличение общей погрешности в составляющих $\varepsilon(c)$ дает возможность легко проверить замеченные отклонения для статистического значения.

Чтобы показать современный уровень GD-OES, в обеспечении правильности анализа в табл. 1 приведены параметры (ERR) и при градуировке с использованием упомянутых выше 30 стандартных образцов [4]. Пожалуйста, обратите внимание, что диапазон градуирования очень широкий, как это следует из диапазонов концентраций, перечисленных в табл. 1.

Чтобы закончить эту короткую дискуссию о правильности, стоит сделать замечание о том, как оптимизировать градуировку для специальных приложений. Есть, в основном, два пути: (1) использовать более сложную градуировочную функцию для соответствующего элемента добавлением новых параметров и (2) сузить диапазон градуировки. Первый подход обоснован и желателен, однако требует использования более полной информации со спектрометра и специально подобранного комплекта стандартных образцов. Как правило, никакие градуировочные параметры не должны вводиться без объяснений, выте-

кающих из закономерностей физики возбуждения. Что касается диапазона градуировки, то всегда имеется компромисс между его шириной и правильностью. Хороший пример – это определение углерода в сером чугуна. Хорошо известно, что если время предварительного обжига мало, интенсивности линий углерода в сером чугуна значительно ниже, чем в белом чугуна с тем же самым содержанием углерода, потому что коэффициент распыления графита много меньше, чем

коэффициенты распыления других микроструктурных углеродосодержащих компонентов [5]. Для устранения этого эффекта, градуировочная зависимость обычно устанавливается с помощью комплекта стандартов (RM) белого чугуна, сдвигают так, чтобы отразить сигнал интенсивности "серой" структуры. Фактически это значит, что градуировочный диапазон уменьшается и ограничивается исключительно серыми чугунами.

Таблица 1

Правильность в мультиматричной градуировке, перекрывающей различные стали, никелевые и кобальтовые сплавы

Элемент	λ , [nm]	Диапазон градуировки		Кол-во градуиров. параметров	Степень свободы *)	BEC**) [ppm]	(ERR) _E
		min [%]	max [%]				
Fe	371,994	0,037	96	3	24	26	2,3
C	165,701	0,01	1,4	2	15	60	1,6
P	178,287	0,0001	0,04	5	20	874	1,5
S	180,731	0,0004	0,05	5	17	91	1,3
Mn	403,449	0,019	8,2	4	24	131	1,3
Si	288,158	0,02	4,0	5	18	151	4,4
Ni	349,296	0,14	99	3	26	412	3,0
Cr	267,716	0,01	40	5	24	336	3,1
Cr ₂	425,433	0,01	1,5	5	4	13,2	-
Cu	327,396	0,008	3,1	4	18	63	1,1
Mo	386,411	0,002	10	4	20	105	3,6
Co	345,351	0,01	65	4	22	784	3,1
Ti	337,279	0,004	3,0	3	24	72	1,1
V	411,179	0,01	0,3	3	17	213	4,1
Al	396,152	0,009	6,0	3	21	11,4	1,8
B	208,959	0,0004	0,013	4	21	11,3	1,1
Nb	316,340	0,002	5,1	5	15	159	1,5
W	429,461	0,01	3,0	3	8	365	1,6

*) степень свободы – это количество стандартных образцов с сертифицированными концентрациями соответствующего элемента минус количество градуировочных параметров, описывающих градуировочную кривую (следующая колонка слева);

**) BEC обозначает концентрацию, эквивалентную фону.

3. НОВЫЕ ИДЕИ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ GD-OES И LECO GDS500A

Последние достижения в аналитике оптико-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда для "bulk" анализа ориентированы, в основном, по двум направлениям: (1) - сделать прибор более гибким в применении и (2) - уменьшить стоимость приборов. Фирма "LECO" реализовала эти цели приборе GDS500A - новом спектрометре с CCD регистрацией.

CCD обозначает устройство с зарядовой связью [6], которое представляет собой матрицу твердотельных детекторов, интегрированных вместе

с поддерживающей схемой на кремниевом чипе и помещенных в модуль, подобный любой другой интегральной микросхеме, с окошком для входа излучения. CCD используются в цифровых камерах, видеокамерах, сканерах и других известных устройствах. Они производятся в больших количествах и поэтому становятся относительно дешевыми. Линейная матрица уже широко используется в спектроскопии. CCD-комплект содержит много ячеек (пикселей). CCD пиксель (схема показана на рис.3) состоит из вертикально расположенного токопроводящего материала (легированный поликристаллический кремний - поли-

силикон) поверх полупроводника (кремний), разделенных хорошим изоляционным материалом (диоксид кремния). При приложении электрического потенциала к полисиликону (электрод-“затвор”) электростатический потенциал кремния может быть изменен. Соответствующим электрическим напряжением может формироваться потенциальная яма, которая способна собирать локализованные электроны, которые создаются в кремниевой подложке падающим светом (внутренний фотоэффект). Электроны “запе-раются” под этим затвором при помощи зон высоких потенциалов, названных барьерами, окружающими яму. В зависимости от напряжения каждый электрод-“затвор” может иметь такой потенциал, чтобы формировать яму или барьер по отношению к накопленному заряду. Если однажды заряд был накоплен и удерживается на месте границами конструкции пикселя, он должен быть перенесен к усилителю, расположенному на конце модуля. Усилитель конвертирует сигнал в импульсы электрического тока пропорционально накопленному заряду. В период считывания потенциалы на электродах затвора изменяются так, что потенциал ямы перемещается вдоль всей матрицы по направлению к усилителю, так что матрица ведет себя подобно сдвиговому регистру, используемому в цифровой технике для преобразования параллельного кода в последовательный. В результате весь спектр появится на выходе в форме разложенного по времени аналогового сигнала.

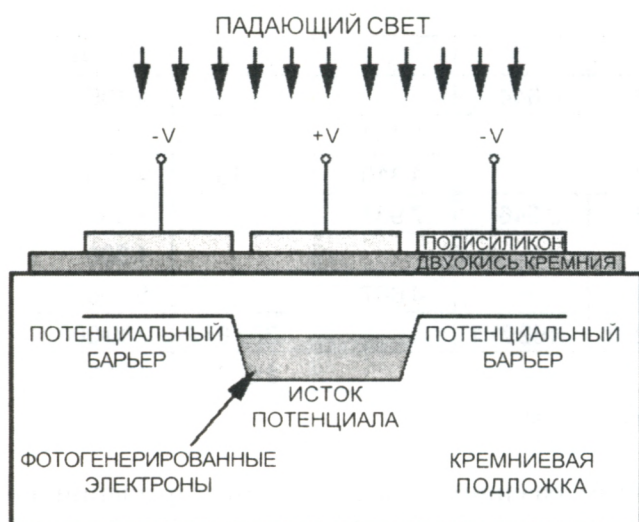


Рис.3. Архитектура CCD ячейки (1 pixel)

В связи с тем, что CCD наборы плоские, прежде использовавшаяся конструкция спектрометра по Пашену – Рунге не является наилучшей из-за своей искривленной фокальной области (круг Роуланда). Поэтому LECO выбрала так называе-

мый спектрометр с центрированной сферой (рис.4). В этой схеме используется четыре комплекта детекторов: пара для спектра отрицательного порядка и другая пара для спектра положительного порядка. Оба спектра идентичны, они аксиально симметричны относительно оси, проходящей через центр решетки. Пары детекторов сдвинуты друг относительно друга так, что весь спектр перекрыт, включая “слепую область” между матрицами.

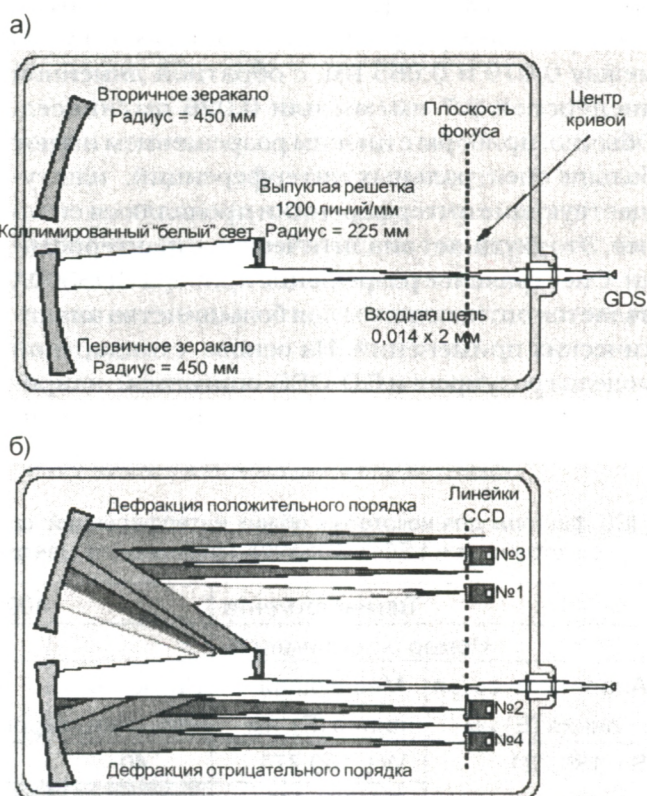


Рис.4. Схема спектрометра, используемая в LECO GDS500A
а) - оптическая схема; б) - дифракция положительного и отрицательного порядка

Наибольшее преимущество этого прибора по сравнению с ранними конструкциями с фотоумножителями – это большой спектральный диапазон. В GDS500A любая линия любого элемента может быть выбрана и использована. Этим достигнута большая гибкость прибора. Давайте проследим некоторые другие особенности этого прибора и посмотрим, как они влияют на аналитические характеристики, которые обсуждались в предыдущих двух параграфах. Важное различие между фотоумножителями и CCD – это *динамический диапазон*: если CCD матрицу считывают с большой частотой, т.е. с коротким зарядно-накопительным периодом, количество заряда, генерированного слабыми линиями, мало и детектор имеет низкую чувствительность. С другой сторо-

ны, в длинные зарядно-накопительные периоды, пиксели, регистрирующие более интенсивные линии, будут легко насыщены, ограничивая таким образом динамический диапазон с верхнего края. LECO использовала сложную процедуру считывания данных, комбинируя различные частоты считывания CCD в сложном спектре и достигая более широкий динамический диапазон, чем в других приборах на основе CCD.

Из-за относительно малого фокусного расстояния спектрометра (225 мм), стоит поговорить о спектральном разрешении: для GDS500A это между 0,070 и 0,085 нм, с обратной линейной дисперсией 3,7 нм/мм или 0,026 пм/пиксел. Обычно, приборы с низким разрешением имеют больше спектральных интерференций, или существующие интерференции проявляясь сильнее. Это ухудшает аналитические характеристики. Спектральное разрешение прибора GDS500A является оптимальным для большинства аналитических применений. На основе стандартной модели градуировки GD-OES, описанной, например, в [1], можно определить величину, назван-

ную эквивалентной концентрацией интерференции (*interference-equivalent concentration* или IEC), как

$$(IEC)_{EF} = a_{EF} \frac{R_F}{R_E} \quad (5)$$

которая фактически не зависит от чувствительности приемников, диапазонов градуирования и ряда других факторов. Она описывает, как много излучения, исходящего от ложного элемента *F* накладывается на линию определяемого элемента *E*. В (5), R_E и R_F – это выход излучения элементов *E* и *F*, а a_{EF} – это соответствующий коэффициент межэлементной коррекции. В большинстве практических случаев, IEC показывает найденную (неверную) концентрацию элемента *E*, как результат интерференции даже в том случае, если анализируемая проба состоит из одного элемента *F* с нулевой концентрацией элемента *E* [4]. IEC факторы для общих интерференций для спектрометра Пашена-Рунге с фокусным расстоянием 400мм и для LECO GDS500A приведены в табл.2.

Таблица 2

IEC факторы для некоторых общих интерференций: сравнение спектрометра Пашен-Рунге с 400 мм фокусным расстоянием и LECO GDS500A (спектрометр Центрированной сферы с 225 мм фокусным расстоянием)

Тип инструмента		400 мм Paschen-Runge оптика					GDS500A
Номер эксперимента			1	2	3	5	6
Аналитическая линия (E), нм	Мешающая линия (F), нм	Разность длин волн, нм	IEC, ppm/100 %	IEC, ppm/100 %	IEC, ppm/100 %	IEC, ppm/100 %	IEC, ppm/100 %
Si I, 180,731	W I, 180,771	40	265				1 000
	Ti I, 361,443	-10				15 324	19 000
Si I, 288,158	W I, 288,159	1	7 984	6 644			4 400
	Co I, 288,189	31			2 164		7 000
Cu I, 327,396	Co I, 327,429*)	?	2 182		4 310	2 519	2 500
VI, 411,179	Cr I, 411,180	1	9 278	9 546	7 937		7 600
B I, 208,959	W I, 208,933	-26	537				1 600
Nb II, 316,340	W I, 316,341	1	7 950		4 667		8 000
W I, 400,875	Ti I, 400,893	18	205 293	162 771		272 877	330 000
Ni I, 174,272	Ni I, 174,270	-2				2 600	10 000

*) существуют линии кобальта, лежащие ближе, но они намного слабее (см. [8])

В этой таблице спектральные интерференции с похожими IEC факторами для 400мм спектрометра Пашен-Рунге и GDS500A выделены серым фоном. Видно, что интерференции от сближенной мешающей линии дают похожие IEC факторы, потому что линии всё равно не могут быть разделены на большем спектрометре. Если разность длин волн 2-х линий превышает

30 нм, различие в спектральном разрешении может стать значимым. Однако, если IEC факторы не отличаются друг от друга на порядок и если здесь нет дополнительных интерференций, то фактически нет различия в аналитической характеристике между GDS500A и другими спектрометрами.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Требования к аналитическим характеристикам в GD-OES спектрометрии неуклонно повышаются и такие параметры как воспроизводимость и правильность, требуют постоянного внимания как производителей приборов, так и людей, развивающих аналитические методики.

LECO реагирует на эти требования разработками новейших конструкций, выпуском современных приборов с высокими исполнительскими характеристиками и проводит работу по развитию методик и технической поддержке, с целью оптимизации методик для каждого заказчика и решения его задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейс З. Оптическая спектрометрия с тлеющим разрядом (GD-OES) в анализе покрытий // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, №3. С.232-243.
2. ASTM Standard E 876-82. Standard Practice for Use of Statistics in the Evaluation of Spectrometric Data.
3. Slickers K. Automatic Emission Spectroscopy. Brühl Druck, 1977. Giesen.
4. Weiss Z. // J. Anal. At. Spectrom. 2001. V.16. P.1275-1282.
5. Weiss Z. //Spectrochim. Acta Part B. 1996. №51. P. 863-876.
6. Busch K.W. Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis / K.W.Busch, M.A.Busch// John Wiley & Sons, New York 1990.
7. Weiss Z. Application Report 02-02P / LECO Instrumente Plzeň, s.r.o. January, 2002.
8. Payling R. Optical Emission Lines of the Elements / R.Payling, P.Larkins // John Wiley & Sons, New York , 2000.

* * * * *

ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF GLOW DISCHARGE OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (GD-OES) AND NEW CONCEPTS OF THE INSTRUMENT: LECO GDS500A

Zdeněk Weiss

The publication considers in detail the most important analytical parameters - precision and accuracy, achieved in the glow discharge spectrometry as well as some new concepts realised in GDS500A LECO's spectrometer.
